

⑫ 公開特許公報(A) 平2-139040

⑬ Int. Cl.⁵

B 01 J 29/06
B 01 D 53/36

識別記号

1 0 4 A A

庁内整理番号

6750-4G
8516-4D

⑭ 公開 平成2年(1990)5月29日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 排ガス浄化用触媒

⑯ 特 願 昭63-292662

⑰ 出 願 昭63(1988)11月19日

⑱ 発 明 者 竹 島 伸 一 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
⑲ 出 願 人 トヨタ自動車株式会社 愛知県豊田市トヨタ町1番地
⑳ 代 理 人 弁理士 尊 優 美 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

排ガス浄化用触媒

2. 特許請求の範囲

銅でイオン交換されたゼオライトが耐火性担体上に担持され、且つ前記ゼオライトのうちスーパーケージ径の大きなものが排ガスの流れ方向の上流側に配置され、スーパーケージ径の小さなものが排ガスの流れ方向の下流側に配置されたことを特徴とする排ガス浄化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は自動車の排ガス浄化用触媒、特に詳しくは空燃比がリーン側となる酸素過剰雰囲気においても NOx を高率に浄化できる触媒に関するものである。

〔従来の技術〕

自動車の排ガス浄化用触媒として、一酸化炭素(CO)及び炭化水素(HC)の酸化と、窒素酸

化物(NOx)の還元を同時に行う触媒が汎用されている。このような触媒は基本的にはコージエライト等の耐火性担体にγ-アルミナスラリーを塗布、焼成した後、Pd、Pt、Rh等の金属又はその混合物を担持させたものである。又、その触媒活性を高めるための提案が数多くなされており、例えば特開昭61-11147号公報には、希土類酸化物で安定されたγ-アルミナ粒子上に貴金属等を分散させるタイプの触媒において、実質的に希土類酸化物を含め粒子上にRhを分散させた触媒が開示されている。

ところで今まで使用され又は提案されている触媒は、エンジンの設定空燃比によって浄化特性が大きく左右され、希薄混合気つまり空燃比が大きいリーン側では燃焼後も酸素(O₂)の量が多くなり、酸化作用が活発に、還元作用が不活発になる。この逆に、空燃比の小さいリッチ側では酸化作用が不活発に、還元作用が活発になる。この酸化と還元のバランスがとれる理論空燃比(A/F=14.6)付近で触媒は最も有効に

働く。

従って触媒を用いる排ガス浄化装置を取付けた自動車では、排気系の酸素濃度を検出して、混合気を理論空燃比付近に保つようフィードバック制御が行なわれている。

一方、自動車においては低燃比化も要請されており、そのためには通常走行時なるべく酸素過剰の混合気を燃焼させればよいことが知られている。しかしそうすると空燃比がリーン側の酸素過剰雰囲気となって、排ガス中の有害成分のうちHC、COは酸化除去できても、NOxは触媒床に吸着したO₂によって活性金属との接触が妨げられるために、還元除去することが困難となる。このためリーンバーンエンジンの排気系に用いる排ガス浄化用触媒としては、Cuなどの遷移金属をゼオライトにイオン交換担持した遷移金属/ゼオライト触媒が提案されている。

ゼオライトは周知のように一般式：



で表わされる結晶性アルミノケイ酸で、M (n

うに分子の大きさと並ぶ数人単位の細孔を有している。そのためHCが細孔に選択的に取り込まれる。細孔中にはイオン交換により導入された遷移金属の活性サイトが存在するため、そこにHCが吸着しNOxと反応を起こす。このため、リーン側においてもNOxを効率よく除去することができる。

しかしながら、ゼオライトには構造の異なる種々のものがあり、又、同一種類のゼオライト上にも種々の配位点が存在する。それ故、ゼオライトにイオン交換担持させる遷移金属として最も好ましいCuを選んだ場合においても、ゼオライトの種類やその配位点によって、得られる排ガス浄化用触媒の性能が異なる。然して、従来のゼオライト系排ガス浄化用触媒は活性点の性質について充分考慮することなくゼオライトに遷移金属をイオン交換担持させたものであったので、触媒の性能を十分に引き出したものではなかった。

このため本出願人は特願昭63-95026号にお

(2)

題の金属)、x、yの違いによって、結晶構造中のトンネル構造(細孔径)がことなり、多くの種類のもので市販されている。又、Si⁺⁺の一部をAl⁺⁺で置換しているため正電荷が不足し、その不足を補うためNa⁺、K⁺等の陽イオンを結晶内に保持する性質があるため、高い陽イオン交換能を持っている。

特開昭60-125250号公報には、所定の粉末X線回折における格子面間隔(d値)を持ち、そのSiO₂/Al₂O₃モル比が20~100の結晶性アルミノケイ酸塩に銅イオンを含有させた窒素酸化物接触分解触媒及びその使用方法が開示されている。

又、本出願人は特願昭62-291258号において、遷移金属でイオン交換されたゼオライトが耐火性担体上に担持されていることを特徴とする排ガス浄化用触媒を提案した。

上記の遷移金属としては、Cu、Co、Cr、Ni、Fe、Mg、Mnが好ましく、特にCuが好ましい。

ゼオライトは別名分子篩いと言われているよ

いて、銅でイオン交換されたゼオライトが耐火性担体上に担持されている排ガス浄化用触媒において、イオン交換点がゼオライトのスーパーケージ表面に存在し、銅イオンに対する酸素原子の配座が4配位正方形であることを特徴とする排ガス浄化用触媒を提案した。

[発明が解決しようとする課題]

特願昭63-95026号の排ガス浄化用触媒はリーン側でもNOx浄化能の高いものであるが、例えば大型の車両においてはNOxの排出量が多いためリーンバーンを行うには更に浄化率を高める必要がある。又、リーン側で使用するゼオライト触媒(リーンNOx触媒)の用途を拡大するためにも活性の向上が望まれていた。

本発明は上記従来技術における課題を解決するためのものであり、その目的とするところは従来のリーンNOx触媒よりも更にNOx浄化能の高い排ガス浄化用触媒を提供することにある。

[課題を解決するための手段]

すなわち本発明の排ガス浄化用触媒は、銅で

イオン交換されたゼオライトが耐火性担体上に担持され、且つ前記ゼオライトのうちスーパーケージ径の大きなものが排ガスの流れ方向の上流側に配置され、スーパーケージ径の小さなものが排ガスの流れ方向の下流側に配置されたことを特徴とする。

ゼオライトには下記第1表に示すように各種のものがある。

第1表 おもなゼオライトのスーパーケージ (Super cage) 入口と網目構造

名 称	酸素原子数	入口径(Å)	スーパーケージ構造
ホージャサイト (X, Y型)	12	7.4	三次元
モルデナイト	12	6.7×7.0	一次元
	8	2.9×5.7	一次元
ZSM-5	10	5.4×5.6	一次元
	10	5.1×5.5	一次元
オフレナイト	12	6.4	一次元
	8	3.6×5.2	二次元
フェリエライト	10	4.3×5.5	一次元
	8	3.4×4.8	一次元
エリオナイト	8	3.6×5.2	三次元
A 型	8	4.1	三次元
シャバサイト	8	3.6×3.7	三次元

ル クリスタログラフィー (Zeitschrift für kristallographie) 169, 201~210 (1984) 並びにシー. エル. キビイ (C. L. Kibbey), エー. ジュー. ペロツク (A. J. Perrotta) 及びエフ. イー. マッソス (F. E. Massoth), "コンポジション アンド キャタリティック プロパティーズ オブ シンセティック フェリエライト (Composition and Catalytic Properties of Synthetic Ferrierite)" ジャーナル オブ キャタリシス (Journal of catalysis) 35, 256~272 (1974) に記載されている。

Cuイオンの交換点としては上記ゼオライトのスーパーケージ表面に存在し、銅イオンに対する酸素原子の配座が4配位正方形であるものが有効である。エー. ブイ. クッチエロフ (A. V. Kucherov) らは "Cu²⁺-カチオン ロケーション アンド リアクティビティ イン モルデナイト アンド ZSM-5 (Cu²⁺-cation location and reactivity in mordenite and

(3)

本発明の触媒に使用し得るゼオライトとしては例えば ZSM-5、フェリエライト及びモルデナイトが挙げられる。ZSM-5とフェリエライトが特に好ましい。ZSM-5については例えばジー. ティー. ココテイロ (G. T. Kokotailo), エス. エル. ロートン (S. L. Lawton) 及びディー. エッチ. オルソン (D. H. Olson) "ストラクチャー オブ シンセティック ゼオライト ZSM-5 (Structure of Synthetic zeolite ZSM-5)", ネイチャー (Nature) 第 272巻, 1978年 3月 30日, 第 437頁に記載されている。又、フェリエライトについては例えばアール. グラムリッチ-マイヤー (R. Gramlich-Meier), ダブリュー. エム. マイヤー (W. M. Meier) 及びビー. ケー. スミス (B. K. Smith), "オン フォールツ イン ザ フレームワーク ストラクチャー オブ ゼオライト フェリエライト (On faults in the framework structure of zeolite ferrierite)", ツァイトシュリフト フェー

ZSM-5) : イー. エス. アール-スタディ (e. s. r.-study)", ゼオライツ (Zeolites), 5 (1985年 9月) においてCu²⁺, Cu⁺の ESRによる解析を行い、独立したCu²⁺イオンには第3図に示す4配位正方形 (平面) と第4図に示す5配位正錐型 (ピラミッド) とがあることを明らかにしている。そしてCO及びO₂との反応性については、4配位のCu²⁺が選択的に反応することを明らかにしている。

反応性の高い4配位正方形Cu²⁺はスーパーケージの内側表面に存在する。一方、反応性の低い5配位正錐型Cu²⁺はスーパーケージ以外のケージに内包される。

本発明の触媒を構成する各々のゼオライト触媒はイオン交換によって得ることができる。この際、アニオンを立体的に大きくする：解離 (アニオンの酸強度) をあまり大きくしない：迅速にイオン交換する等の手法により4配位正方形Cu²⁺を選択的に得る。

本発明の触媒に使用する耐火性担体は例えば

コーシエライト等のセラミックス担体、金属担体等が挙げられる。耐火性担体へのゼオライトの塗布量、耐火性担体の大きさや形状等の性状は触媒に要求される特性に応じて選択する。

耐火性担体を1つ用いる場合には、一方にスーパーケーシ径の大きなゼオライト触媒を担持し、他方にスーパーケーシ径の小さなゼオライト触媒を担持する。スーパーケーシ径の異なるゼオライト触媒の比率は要求特性などに応じて選択する。

耐火性担体を2つ以上用いる場合には、各々にスーパーケーシ径の異なるゼオライト触媒を担持し、スーパーケーシ径の大きさの順に配置する。各々の耐火性担体の大きさや形状等は適宜選択する。

本発明の触媒は他の種類の排ガス浄化用触媒と組み合わせて使用しても勿論よい。

〔作用〕

詳細な機構は不明であるが、モデルガスを使用した実験において、 NO_x の還元活性は共存す

に限定されるものではない。

コーシエライト製モノリス担体（直径 107 mm、長さ 79mm）に、ウォッシュコート法により ZSM-5 を一端から全体の長さの $1/4$ に厚さ約 50 μ で塗布し、同様にしてフェリエライトを他端から残りの長さ（ $3/4$ ）に同様の厚さで塗布した。次いでこれを銅塩溶液（0.01 M 酢酸銅溶液）に浸漬し、溶液を攪拌した後取り出し、十分水洗いして乾燥させ、空気を通して 500～700℃ で焼成した。銅の担持量は約 5 g/l であった。

第1図は本発明触媒の斜視図であり、図中、1はモノリス担体、2はCu-ZSM-5（銅でイオン交換された ZSM-5）、3はCu-F（銅でイオン交換されたフェリエライト）である。

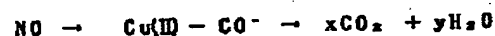
なお、モノリス担体の上流側から下流側に順に、銅でイオン交換されたモルデナイトとフェリエライト、又はモルデナイトと ZSM-5 とフェリエライトとを担持しても本発明触媒を得ることができる。

(4)

るHC成分により差があり（例えば $\text{C}_2\text{H}_6 > \text{C}_3\text{H}_8$ ）、又、少量の酸素で活性が向上することなどから、 $\text{NO}_x - \text{HC} - \text{O}_2$ 反応によるものと思われる。例えば下記A及びBの反応が考えられる。



↓ ↓



↓ ↓



ゼオライトはスーパーケーシ径によって吸着しやすいHCが異なる。本発明の排ガス浄化用触媒においては、分子量の大きなHCは上流側のゼオライトに捕捉されて NO_x と反応してこれを浄化し、分子量の小さなHCは下流側のゼオライトに捕捉されて NO_x と反応してこれを浄化するので全体として NO_x の浄化率が向上する。

〔実施例〕

以下の実施例及び比較例において本発明を更に詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例

比較例 1

ZSM-5 をモノリス担体全体に担持すること以外は実施例と同様にして触媒を得た。ZSM-5 の厚さ及び銅の担持量も同様である。

比較例 2

フェリエライトをモノリス担体全体に担持すること以外は実施例と同様にして触媒を得た。フェリエライトの厚さ及び銅の担持量も同様である。

第5図は ZSM-5 中の Cu^{2+} イオン交換点（100面）を示す説明図である。図中、 γ スーパーケーシ 4 中の 4 配位正方形（平面）の Cu^{2+} イオン交換点を示し、 Δ 印は 5 配位正錐型（ピラミッド）の Cu^{2+} イオン交換点を示す。第6図はフェリエライト中の Cu^{2+} 交換点（001面）を示す説明図である。図中、 \circ 印はスーパーケーシ 4 中の 4 配位正方形の Cu^{2+} イオン交換点を示し、 \square 印はそれ以外の 4 配位の Cu^{2+} イオン交換点を示す。

〔性能評価試験〕

本発明及び比較例の排ガス浄化用触媒について⁽⁵⁾下記条件で性能評価試験を行った。なお、空燃比(A/F)は21である。

試験条件

エンジン：4A-ELU, LCS : 2000rpm × 3 Kgm
を基本にした。

触媒：マニホールドタイプ7R, 300セル/インチ

分析：MEXA-2400(堀場製作所製)、加熱NOx計(柳本製作所製、サンプルラインを120℃に加熱してNOx吸着を排除)

結果を第2図に示す。分析に使用したMEXA-2400と加熱NOx計との出力差はなかった。第2図より、本発明の触媒は比較例1及び2の触媒に比べてNOx浄化率が優れているのが判る。

【発明の効果】

上述の如く、本発明の排ガス浄化用触媒は、銅でイオン交換されたゼオライトが耐火性担体上に担持され、且つ前記ゼオライトのうちスー

パークージ径の大きなものが排ガスの流れ方向の上流側に配置され、スーパークージ径の小さなものが排ガスの流れ方向の下流側に配置されたものであるため、分子量の大きなHCは上流側で浄化され、分子量の小さなHCは下流側で浄化されることにより全体としてNOx浄化能が高まる。又、触媒内の温度は下流側の方が高く、例えば高温活性の高い銅でイオン交換されたフェリエライトを下流側に配置すれば、全体としてのNOx浄化能を更に高める効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の排ガス浄化用触媒の一実施例の斜視図、

第2図は本発明の触媒及び比較例の触媒を使用した場合の、入ガス温度とNOx浄化率との関係を示す図、

第3図はCu²⁺イオンの4配位正方形の配座を示す図、

第4図はCu²⁺イオンの5配位正錐型の配座を示す図、

第5図はZSM-5中のCu²⁺イオン交換点を示す説明図、

第6図はフェリエライト中のCu²⁺イオン交換点を示す説明図である。

図中、

- | | |
|------------|--------------|
| 1 - モノリス担体 | 2 - Cu-ZSM-5 |
| 3 - Cu-F | 4 - スーパークージ |

特許出願人 トヨタ自動車株式会社

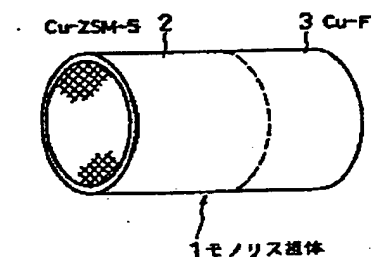
代理人 弁理士 専

優 美

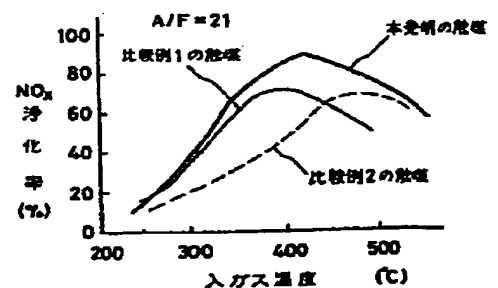
(ほか2名)



第1図

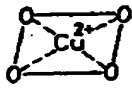


第2図

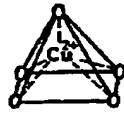


(6)

第 3 図

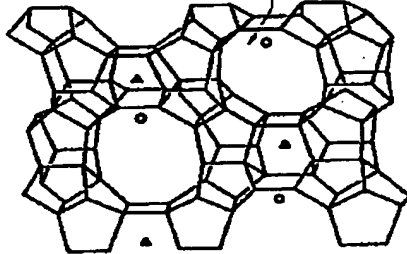


第 4 図

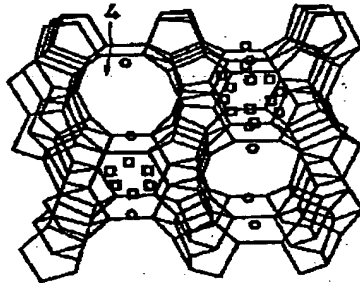


第 5 図

4スーパーアーク



第 6 図



Partial translation of JP-A-2-139040

(54) Title of the Invention: CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GASES

(43) Date of publication of application: May 29, 1990

5 (21) Application number: 63-292662

(22) Date of filing: November 19, 1988

(71) Applicant: Toyota Jidosha K. K.

(72) Inventor: Shinichi TAKESHIMA

10 [Claim]

A catalyst for purifying exhaust gases, comprises copper ion exchanged zeolites are deposited on a refractory inorganic support, among these zeolites, a large super cage zeolite is arranged at upstream side of exhaust gases, and a small super cage zeolite
15 is arranged at downstream side of exhaust gases.